

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 911 889 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
28.04.1999 Patentblatt 1999/17

(51) Int Cl.⁶: H01L 39/14, H02H 9/02

(21) Anmeldenummer: 98810990.6

(22) Anmeldetag: 01.10.1998

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

- Lakner, Martin, Dr.
5413 Birmenstorf (CH)
- Paul, Willi, Dr.
5430 Wettingen (CH)

(30) Priorität: 24.10.1997 DE 19746976

(71) Anmelder: ABB RESEARCH LTD.
8050 Zürich (CH)

(74) Vertreter: Lück, Gert, Dr. et al
Asea Brown Boveri AG
Immaterialgüterrecht (TEI)
Haselstrasse 16/699 I
5401 Baden (CH)

(72) Erfinder:
• Chen, Makan, Dr.
5405 Baden-Dättwil (CH)

(54) Hochtemperatursupraleiter-Anordnung

(57) Keramische Hochtemperatursupraleiter (1), die als Strombegrenzer in Wechselstromleitungen eingesetzt werden sollen, sollten eine Bypasschicht (2) aufweisen, deren spezifischer elektrischer Widerstand gegenüber demjenigen einer reinen Edelmetall-Bypasschicht um mehr als das 10fache erhöht ist. Um dies zu erreichen, wird die Edelmetall-Bypasschicht (2) des Hochtemperatursupraleiters (1), vorzugsweise aus Silber, mit einem Nichtedelmetall, vorzugsweise Pb oder Bi oder Ga, durch eine thermische Behandlung legiert. Ein Verhältnis von einer Bypass-Schichtdicke (d2) der Edelmetall-Bypasschicht (2) zu einer Supraleiter-

Schichtdicke (d1) wird auf $< 1/5$ eingestellt. Über der edelmetallhaltigen Bypasschicht (2) ist eine Nichtedelmetall-Bypasschicht (3) aus Stahl aufgelötet oder unter isostatischen Druck angebracht, deren spezifischer elektrischer Widerstand bei 77 K im Bereich zwischen $10 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ und $100 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ liegt. Die Edelmetall-Bypasschichtdicke d2 und die Nichtedelmetall-Bypasschichtdicke d3 sind so zu wählen, daß ein Verhältnis $p2/d2 > 0,5 \cdot p3/d3$ ist, wobei p2 bzw. p3 den spezifischen elektrischen Widerstand der edelmetallhaltigen Bypasschicht (2) bzw. der Nichtedelmetall-Bypasschicht (3, 3') bedeuten.

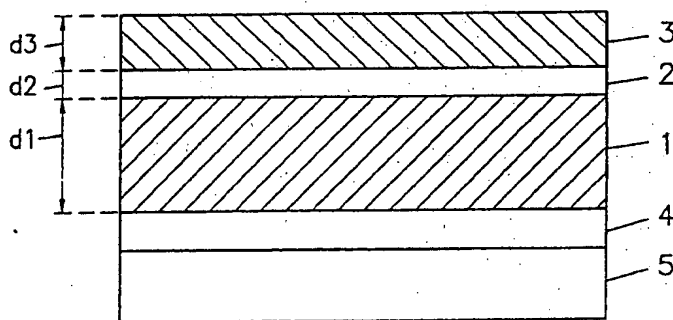


FIG.2

Beschreibung

TECHNISCHES GEBIET

[0001] Bei der Erfindung wird ausgegangen von einer Hochtemperatursupraleiter-Anordnung nach dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1.

STAND DER TECHNIK

[0002] Mit dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1 nimmt die Erfindung auf einen Stand der Technik Bezug, wie er aus der DE 4418050 A1 bekannt ist. Dort ist ein für Strombegrenzeranwendungen geeigneter hohlzylindrischer Hochtemperatursupraleiter mit einer Wandstärke von 3 mm angegeben, der ein- oder beidseitig mit einer 1 µm dicken Silberschicht überzogen sein kann. Darauf oder direkt auf der Innenfläche des Hochtemperatursupraleiters kann eine 10 µm dicke 2. Metallschicht oder -folie aus Silber oder Aluminium oder eine 100 µm dicke Schicht oder Folie aus Blei oder Antimon oder Indium oder Wismut oder Stahl oder Zinn oder Zink oder aus einer Legierung dieser Metalle aufgebracht sein. Diese Schichten sind mit einem elastischen Stahldraht umwickelt und durch ein Lot oder ein kältebeständiges Kunst- oder Epoxidharz fixiert.

[0003] Für einen Einsatz eines Hochtemperatursupraleiters als Strombegrenzer in Wechselstromleitungen, insbesondere für elektrische Leistungen von ≥ 1 MW, ist die Verwendung eines elektrischen Bypasses wünschenswert, dessen elektrischer Widerstand kleiner ist als derjenige des Hochtemperatursupraleiters im nicht supraleitenden Zustand, da sonst kritische heiße Stellen auftreten können. Insbesondere sollte der keramische Hochtemperatursupraleiter eine Bypaßschicht aufweisen, deren spezifischer elektrischer Widerstand gegenüber demjenigen einer reinen Edelmetall-Bypaßschicht um mehr als das 10fache erhöht ist, um eine wirtschaftliche Strombegrenzung zu ermöglichen.

[0004] Aus dem American Institute of Physics Handbook, herausgegeben von D. E. Gray, McGraw-Hill Book Company, New York 1965, 3. Ausgabe, Seite 9-42, ist es u. a. bekannt, daß der spezifische elektrische Widerstand von Wismut bei 80 K $30 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ beträgt.

[0005] Aus der DE 4107685 A1 ist ein supraleitender Strombegrenzer bekannt, bei welchem ein 2 mm breiter und 2 mm dicker bifilar gewickelter, keramischer Supraleiter über eine elektrische Isolierschicht aus Zirkoniumdioxid, Strontiumtitanat oder Diamant mit einem Träger aus Keramik, Diamant oder Metall in Verbindung steht.

DARSTELLUNG DER ERFINDUNG

[0006] Die Erfindung, wie sie im Patentanspruch 1 definiert ist, löst die Aufgabe, eine Hochtemperatursupraleiter-Anordnung der eingangs genannten Art derart zu verbessern, daß bei einem Einsatz als Strombegrenzer

für elektrische Leistungen von ≥ 1 MW keine separate heiße Stellen auftreten.

[0007] Vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sind in den abhängigen Patentansprüchen definiert.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0008] Die Erfindung wird nachstehend anhand von Ausführungsbeispielen erläutert. Es zeigen:

- Fig. 1 einen Hochtemperatursupraleiter mit 2 direkt angrenzenden Bypaßschichten aus Stahl und
- Fig. 2 eine Schichtenfolge eines Hochtemperatursupraleiters mit mehreren Bypaßschichten an einer seiner Hauptflächen und einer Trägerschicht an seiner 2. Hauptfläche.

WEGE ZUR AUSFÜHRUNG DER ERFINDUNG

[0009] Gemäß Fig. 1 steht eine Schicht aus einem keramischen Hochtemperatursupraleiter (1), der eine gleichmäßige Supraleiter-Schichtdicke (d1) im Bereich von $50 \mu\text{m} - 2 \text{ mm}$, vorzugsweise im Bereich von $100 \mu\text{m} - 400 \mu\text{m}$ aufweist, über jede seiner beiden Hauptflächen in gutem elektrischem und wärmeleitendem Kontakt mit je einer nichtmagnetischen Nichtedelmetall-Bypaßschicht (3, 3'), vorzugsweise aus Ni-Cr-Stahl mit 18 % Ni und 8 % Cr oder aus einer Nickellegierung mit wechselnden Mengen von Mo, Cr, Mn, Cu, Si, Fe, wie sie unter dem Handelsnamen Hastelloy bekannt ist, oder aus einer Cu-Ni-Legierung. Jede Nichtedelmetall-Bypaßschicht (3, 3') weist eine gleichmäßige Nichtedelmetall-Bypaßschichtdicke (d3) von $< 1 \text{ mm}$, vorzugsweise von $< 500 \mu\text{m}$ auf. Die Nichtedelmetall-Bypaßschichten (3, 3') dienen gleichzeitig als Wärmesenken.

[0010] Bei der Ausführung gemäß Fig. 2 ist zwischen dem Hochtemperatursupraleiter (1) und einer nichtmagnetischen, thermisch leitfähigen Nichtedelmetall-Bypaßschicht (3) eine Edelmetall-Bypaßschicht (2), vorzugsweise aus Silber oder aus einer Silberlegierung, vorgesehen, welche eine Bypaßschichtdicke bzw. Edelmetall-Bypaßschichtdicke (d2) im Bereich von $10 \mu\text{m} - 300 \mu\text{m}$, vorzugsweise im Bereich von $10 \mu\text{m} - 50 \mu\text{m}$ aufweist. Die Nichtedelmetall-Bypaßschicht (3) wird isotatisch gegen die edelmetallhaltige Bypaßschicht (2) gedrückt; sie könnte auch angeklebt oder angelötet sein. Die Supraleiter-Schichtdicke (d1) liegt im Bereich von $0,5 \mu\text{m} - 5 \mu\text{m}$.

[0011] Der Hochtemperatursupraleiter (1) ist vorzugsweise yttriumhaltig oder vom Typ: $\text{Bi}_{2+x}\text{EA}_3\text{Cu}_2\text{O}_y$ mit $-0,15 < x < 0,4$, $8 \leq y \leq 8,3$, EA = ein Erdalkalimetall oder ein Gemisch aus Erdalkalimetallen, insbesondere ein Gemisch aus Sr und Ca im Verhältnis

$$\text{Sr} : \text{Ca} = (2 + z) : (1 - z) \text{ mit } 0 < z < 0,2.$$

[0012] Die Edelmetall-Bypaßschicht (2) besteht vor-

zugsweise aus Silber (Ag), das mit Blei (Pb) und/oder Wismut (Bi) und/oder Zinn (Sn) und/oder Indium (In) und/oder Gallium (Ga) und/oder Aluminium (Al) und/oder Quecksilber (Hg), vorzugsweise mit Blei oder Wismut oder Gallium legiert ist.

[0013] Das Legieren der Edelmetall-Bypaßschicht (2), z. B. mit einer 65Bi30Pb5Ag-Legierung mit einem Schmelzpunkt von 120 °C, erfolgt vorzugsweise durch Diffundieren der Nichtedelmetalle mittels einer thermischen Behandlung.

[0014] Ein Verhältnis von einer Bypaß-Schichtdicke (d2) der Edelmetall-Bypaßschicht (2) zur Supraleiter-Schichtdicke (d1) ist auf $< 1/5$ einzustellen.

[0015] Die 2. Hauptfläche des Hochtemperatursupraleiters (1) steht über eine elektrische Isolierschicht (4) mit einer Trägerschicht (5) zur mechanischen Stabilisierung der Hochtemperatursupraleiter-Anordnung in Verbindung. Die Isolierschicht (4) besteht vorzugsweise aus Zirkoniumdioxid ZrO_2 oder Zer(III)-oxid Ce_2O_3 . Die Trägerschicht (5) besteht vorzugsweise aus einem Stahlband oder aus Saphir. Dafür kann auch ein faserverstärkter Kunststoff verwendet werden, wobei die Isolierschicht (4) entfallen kann.

[0016] Wichtig ist, daß der spezifische elektrische Widerstand jeder dieser Nichtedelmetall-Bypaßschichten (3, 3') bei 77 K im Bereich zwischen $10 \mu\Omega \cdot cm$ und $100 \mu\Omega \cdot cm$ liegt. Wird als Nichtedelmetall-Bypaßschicht (3, 3') eine Stahlschicht verwendet, so sollte eine Stahlschichtdicke (d3) im Bereich von $200 \mu m - 2 mm$, vorzugsweise im Bereich von $200 \mu m - 500 \mu m$ liegen.

[0017] Die Edelmetall-Bypaßschichtdicke d2 und die Nichtedelmetall-Bypaßschichtdicke d3 sind so zu wählen, daß ein Verhältnis $\rho_2/d_2 > 0,5 \cdot \rho_3/d_3$ ist, wobei ρ_2 bzw. ρ_3 den spezifischen elektrischen Widerstand der edelmetallhaltigen Bypaßschicht (2) bzw. der Nichtedelmetall-Bypaßschicht (3, 3') bedeuten.

[0018] Gleichzeitig muß:

$$1/(50 \cdot j_c \cdot d1) V/cm \leq \rho_3/d_3 \leq 50 \cdot j_c^{-2} \cdot d1^{-2} W/cm^2$$

sein, wobei j_c die kritische Stromdichte des Hochtemperatursupraleiters (1) ist.

Ausführungsbeispiel 1:

Zur Herstellung dieser Hochtemperatursupraleiter-Anordnung wird auf eine 0,5 mm dicke, mit Löchern versehene Stahlplatte eine dünne Schicht Lot, das bei 120 °C schmilzt, abgeschieden. Danach wird diese Stahlplatte mit ihrer Lotschicht auf die edelmetallhaltige Bypaßschicht (2) des fertigen Hochtemperatursupraleiters (1) (mit Isolierschicht (4) und Trägerschicht (5)) gelegt und unter Vakuum 10 min lang bei 120 °C erhitzt, danach auf Zimmertemperatur abgekühlt. Dadurch wird die Stahlplatte mit der edelmetallhaltigen Bypaßschicht (2) verlötet.

Ausführungsbeispiel 2:

Auf einen Hochtemperatursupraleiter (1) mit einer

Silberschicht (2) wird supraleiterseitig mittels eines elektrisch leitfähigen Epoxidharzes eine gelochte Stahlplatte (3) aufgeklebt. Danach wird die Silberschicht mechanisch entfernt und eine weitere Stahlschicht (3') auf die gegenüberliegende Hauptfläche des Hochtemperatursupraleiters (1) aufgebracht.

BEZEICHNUNGSLISTE

[0019]

- | | |
|-------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1 | Hochtemperatursupraleiter |
| 2 | Edelmetall-Bypaßschicht, Silberschicht, edelmetallhaltige Bypaßschicht, Silberlegierungsschicht |
| 3, 3' | Nichtedelmetall-Bypaßschicht, Stahlschicht |
| 4 | Isolierschicht |
| 5 | Trägerschicht |
| d1 | Supraleiter-Schichtdicke |
| d2 | Edelmetall-Bypaßschichtdicke, Bypaßschichtdicke |
| d3 | Nichtedelmetall-Bypaßschichtdicke, Stahlschichtdicke |

Patentansprüche

1. Hochtemperatursupraleiter-Anordnung

- a) mit einem schichtförmigen, keramischen Hochtemperatursupraleiter (1),
- b) der über mindestens eine seiner beiden Hauptflächen mit mindestens einer elektrischen Nichtedelmetall-Bypaßschicht (3, 3') in gut wärme- und elektrisch leitender Verbindung steht,
- c) wobei zwischen dem Hochtemperatursupraleiter (1) und mindestens einer Nichtedelmetall-Bypaßschicht (3, 3') eine edelmetallhaltige Bypaßschicht (2) angeordnet ist, dadurch gekennzeichnet,
- d) daß der spezifische elektrische Widerstand dieser mindestens einen Nichtedelmetall-Bypaßschicht (3, 3') bei 77 K im Bereich zwischen $10 \mu\Omega \cdot cm$ und $100 \mu\Omega \cdot cm$ liegt,
- e) daß ein Verhältnis von Edelmetall-Bypaßschichtdicke (d2) zu einer Supraleiter-Schichtdicke (d1) $< 1/5$ ist und
- f) daß die Supraleiter-Schichtdicke (d1) im Bereich von $0,5 \mu m - 2 mm$ liegt.

2. Hochtemperatursupraleiter-Anordnung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die mindestens eine Nichtedelmetall-Bypaßschicht (3, 3') eine Stahlschicht mit einer Nichtedelmetall-Bypaßschichtdicke (d3) im Bereich von $200 \mu m - 2 mm$ ist.

3. Hochtemperatursupraleiter-Anordnung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Nichtedelmetall-Bypaßschichtdicke (d_3) im Bereich von $200\text{ }\mu\text{m}$ - $500\text{ }\mu\text{m}$ liegt.

5

4. Hochtemperatursupraleiter-Anordnung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß ein Verhältnis $\rho_2/d_2 > 0,5 \cdot \rho_3/d_3$ ist, wobei ρ_2 bzw. ρ_3 den spezifischen elektrischen Widerstand der edelmetallhaltigen Bypaßschicht (2) bzw. der Nichtedelmetall-Bypaßschicht (3, 3') und d_2 bzw. d_3 deren Schichtdicke bedeuten.

10

5. Hochtemperatursupraleiter-Anordnung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Edelmetall-Bypaßschicht (2) zumindest überwiegend Silber und zusätzlich ein Legierungsmetall aus Gallium enthält.

15

6. Hochtemperatursupraleiter-Anordnung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Hochtemperatursupraleiter (1) eine Supraleiter-Schichtdicke (d_1) im Bereich von $100\text{ }\mu\text{m}$ - $400\text{ }\mu\text{m}$ aufweist.

20

25

7. Hochtemperatursupraleiter-Anordnung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß $1/(50 \cdot j_c \cdot d_1)\text{ V/cm} \leq \rho_3/d_3 \leq 50 \cdot j_c \cdot d_1^{-2}\text{ W/cm}^2$ ist, mit d_1 = Dicke des Hochtemperatursupraleiters (1), d_3 = Legierungsmetall-Schichtdicke, ρ_3 = spezifischer elektrischer Widerstand der Nichtedelmetall-Bypaßschicht (3, 3') und j_c = kritische Strömdichte des Hochtemperatursupraleiters (1).

30

35

8. Hochtemperatursupraleiter-Anordnung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet,

- a) daß der Hochtemperatursupraleiter (1) über eine seiner beiden Hauptflächen über eine elektrische Isolierschicht (4) mit einer mechanisch stabilisierenden Trägerschicht (5) in Verbindung steht und
b) daß die Supraleiter-Schichtdicke (d_1) im Bereich von $0,5\text{ }\mu\text{m}$ - $5\text{ }\mu\text{m}$ liegt.

40

45

50

55

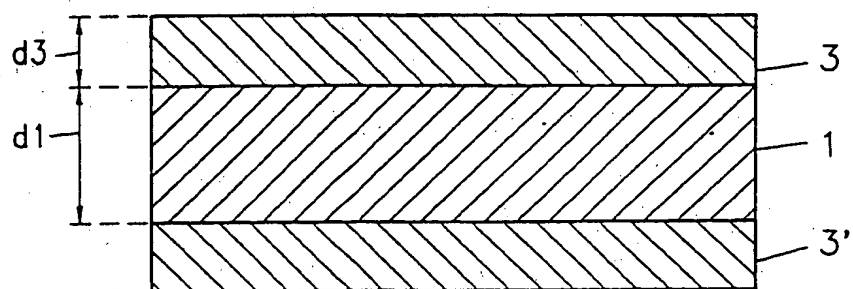


FIG. 1

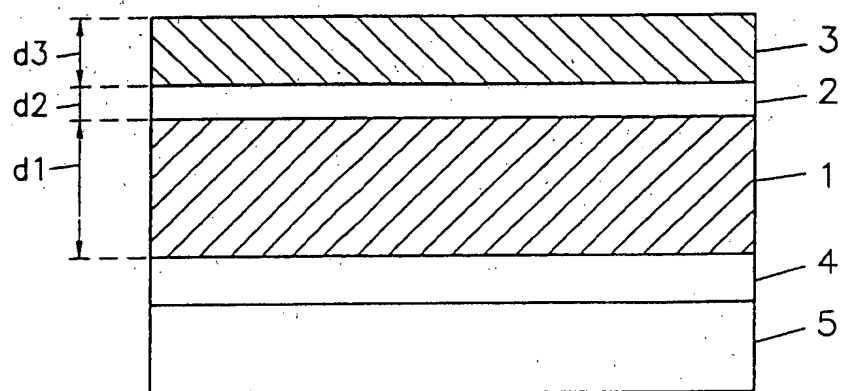


FIG. 2